

<p>86-213064/J3 EJO JUI  HOLTER H  07.02.85-DE-504157 (07.08.86) A62d-03 B01d-53/34  Simultaneous desulphurisation and denitrification of gas - by scrubbing with liquor contg. iron chelate and dithionite and oxygen absorption inhibitor  C86-091651</p>	<p>RGIT/07.02.85  DE 3504-157-A  E(5-L2A, 31-F1A, 31-F4, 31-F12, 34 D) J(1 E2A1)</p>
<p>Additive for simultaneous scrubbing of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>, using a liquor contg. limestone, Ca(OH)<sub>2</sub> or alkalis, is produced from an Fe chelate complex, e.g. with EDTA and/or NTA, which is stabilised with Ca or Na formate and treated with Na dithionite.  Absorption of O<sub>2</sub> from the flue gas by the liquor is reduced by adding a readily water-soluble (inorg.) salt, e.g. CaCl<sub>2</sub>, in a concn. greater than 5% said.  <b>USE/ADVANTAGE</b>  Dithionite consumption is reduced by preventing absorption of large amts. of O<sub>2</sub>.  <b>PREFERRED CONDITIONS</b>  The liquor is treated with a substance reducing the solubility of O<sub>2</sub> in this, e.g. a CaCl<sub>2</sub> content greater than 5%. Na dithionite is added in a gel state, which allows min.</p>	<p>contact with atmos. O<sub>2</sub> in the liquor, so that the dithionite soln. is not destroyed by O<sub>2</sub>. (7pp016RB11DwgNo0/0).</p> <p>DE3504157-A</p>

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①1 **DE 3504157 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**B 01 D 53/34**  
B 01 D 53/14  
A 62 D 3/00

②1 Aktenzeichen: P 35 04 157.9  
②2 Anmeldetag: 7. 2. 85  
④3 Offenlegungstag: 7. 8. 86

DE 3504157 A1

⑦1 Anmelder:

Hölter, Heinz, Dipl.-Ing., 4390 Gladbeck, DE

⑦4 Vertreter:

Spalthoff, A., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4300 Essen

⑦2 Erfinder:

Hölter, Heinz, Dipl.-Ing.; Igelbüscher, Heinrich,  
Dipl.-Ing., 4390 Gladbeck, DE; Gresch, Heinrich,  
Ing.(grad.), 4600 Dortmund, DE; Dewert, Heribert,  
Dipl.-Ing., 4390 Gladbeck, DE

⑤6 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-OS 24 51 274  
DE-OS 24 16 660  
DE-OS 23 53 528

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Zuschlagstoffe für die simultane SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Waschung

Es ist bekannt, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus Rauchgasen auszuwaschen, indem für die SO<sub>2</sub>-Waschung Alkalien Anwendung finden und/oder Kalkstein bzw. Kalkhydrat, Weißfeinkalk, Natronlauge, Kalilauge usw. Weiterhin ist es bekannt, zur Verbesserung der Waschfähigkeit der eingesetzten Additive ein- und/oder mehrbasische Carbonsäuren einzusetzen. Bei der simultanen Waschung von SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> wird zur Eisenchelatkomplexherstellung EDTA und/oder NTA verwendet. Um eine stabilere Eisenkomplexverbindung zu schaffen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Waschflüssigkeit mit Kalkstein, Kalkhydrat oder Alkalien angesetzt ist, wobei diese erfindungsgemäß aus einem Eisenchelatkomplex hergestellt sind, z. B. mit EDTA und/oder NTA, das - mit Kalziumformiat bzw. Natriumformiat stabilisiert und mit Natriumdithionit versetzt - Anwendung im Waschwasser findet, wobei erfindungsgemäß zur Minderung der Sauerstoffaufnahme des Waschwassers ein gut wasserlösliches Salz zugegeben wird, vorzugsweise anorganisch, z. B. durch Anreicherung des Kalziumchlorids, aus dem Rauchgas gewonnen und an das Waschwasser über die HCl-Bindung angelagert und bis in den Bereich größer 5% aufgesättigt wird.

DE 3504157 A1

## Patentansprüche:

=====

Anspruch 1

Zuschlagstoffe für die simultane  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -  
Waschung dadurch gekennzeichnet, daß die Wasch-  
flüssigkeit mit Kalkstein, Kalkhydrat oder Alkalien  
angesetzt ist, wobei diese erfindungsgemäß aus einem  
Eisenchelatkomplex hergestellt sind, z.B. mit EDTA  
und/oder NTA, das - mit Kalziumformiat bzw. Natrium-  
formiat stabilisiert und mit Natriumdithionit  
versetzt - Anwendung im Waschwasser findet, wobei  
erfindungsgemäß zur Minderung der Sauerstoffaufnahme  
des Waschwassers ein gut wasserlösliches Salz zuge-  
geben wird, vorzugsweise anorganisch, z.B. durch  
Anreicherung des Kalziumchlorids, aus dem Rauchgas  
gewonnen und an das Waschwasser über die HCl-Bindung  
angelagert und bis in den Bereich größer 5 % aufge-  
sättigt wird.

Anspruch 2

Waschflüssigkeit zur Waschung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit mit einem Stoff versetzt wird, der die Löslichkeit des Sauerstoffes in der Waschflüssigkeit herabsetzt - z.B. Kalziumchloridgehalt größer 5 %.

Anspruch 3

Waschflüssigkeit zur Waschung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  nach Anspruch 1 - 2 dadurch gekennzeichnet, daß das zugegebene Natriumdithionit in einem Gelzustand zugegeben wird, der einen möglichst geringen Kontakt mit Luftsauerstoff in der Waschflüssigkeit zuläßt, und somit die angesetzte Dithionitlösung nicht durch Sauerstoff zerstört wird.

Beschreibung und Erläuterung zur Patentanmeldung

" Zuschlagstoffe für die simultane  $\text{SO}_2$ - und  
 $\text{NO}_x$ - Waschung ".

---

Es ist bekannt,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  auszuwaschen, indem für die  $\text{SO}_2$ -Waschung vorzugsweise Alkalien Anwendung finden und/oder Kalkstein bzw. Kalkhydrat, Weißfeinkalk bzw. Natronlauge oder Kalilauge usw..

Weiterhin ist bekannt, daß zur Verbesserung der Waschfähigkeit der eingesetzten Additive ein- und/oder mehrbasische Carbonsäuren Anwendung finden.

Bei der simultanen Waschung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  benötigt man zur Eisichelatkomplexherstellung EDTA und/oder NTA, das zweckdienlicherweise erfindungsgemäß mit Kalziumformiat bzw. Natriumformiat ver-

setzt wird, um eine stabilere Eisenkomplexverbindung zu schaffen.

Das Rauchgas enthält, je nach Einsatz des fossilen Brennstoffes, einen entsprechenden Sauerstoffgehalt, der in der Regel zwischen 6 % und 10 % liegt.

Das NO<sub>x</sub> mit diesem Sauerstoffgehalt belastet die erfindungsgemäß eingesetzten Natriumdithionitverbindungen, die erfindungsgemäß zur Einstellung des negativen Redoxpotentials zweckdienlicherweise genutzt werden.

Es wird daher weiterhin erfindungsgemäß vorgeschlagen, zur Minderung der Sauerstoffaufnahme des Waschwassers ein gut wasserlösliches Salz zuzugeben, vorzugsweise anorganisch, z.B. durch Anreicherung des Kalziumchlorids, aus dem Rauchgas gewonnen und an das Waschwasser über die HCl-Bindung angelagert, um einen Natriumdithionitverbrauch stark zu verringern.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die vorstehend im einzelnen beschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern es sind zahlreiche Abänderungen möglich, ohne jedoch von dem Grundgedanken abzuweichen, Zuschlagstoffe für das Waschwasser zur simultanen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Waschung so anzusetzen, daß die erfindungsgemäße EDTA bzw. NTA Eisenchelatkomplexbildung mit Kalziumformiat bzw. Natriumformiat gemischt wird, und zur Verhinderung von hoher Sauerstoffaufnahme des Waschwassers, das zu einem erheblichen Natriumdithionitverbrauch führt, das Waschwasser mit wasserlöslichen Salzen angereichert wird, vorzugsweise anorganisch, wobei vorzugsweise bei vorhandenem Kalziumchlorid im Rauchgas dieses Kalziumchlorid so lange über die HCl-Bindung am Waschwasser im Kreislauf gefahren wird bis eine Anreicherung von größer 5 % im Waschwasserkreislauf erreicht wird.

Die Waschflüssigkeit wird mit Hemmstoffen versetzt, die die Löslichkeit des Sauerstoffes in der Waschflüssigkeit

herabsetzen.

Dieses kann dadurch gemacht werden, daß man den Kalziumchloridwert des Waschwassers heraufsetzt bzw. das Natriumdithionit mit einer Gelpaste ansetzt, so daß es im Wasser stabilisierter gegenüber dem Sauerstoffanteil vorliegt.

Patentansprüche:  
=====